

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 09328519  
PUBLICATION DATE : 22-12-97

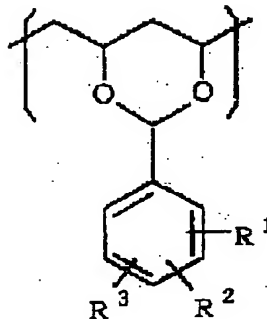
APPLICATION DATE : 07-06-96  
APPLICATION NUMBER : 08168638

APPLICANT : TOPPAN PRINTING CO LTD;

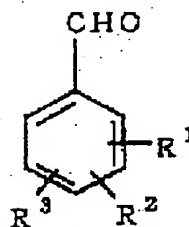
INVENTOR : YOSHINAGA MASANOBU;

INT.CL. : C08F 8/28 C08F 16/06

TITLE : OXYGEN-REDUCING POLYVINYL  
ALCOHOL DERIVATIVE AND ITS  
PRODUCTION



I.



II

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an oxygen-reducing PVA deriv. which has specific structural units, can be produced by introducing a phenol deriv. into PVA by one step, and is useful as an antioxidant.

SOLUTION: This deriv. has structural units represented by formula I (wherein  $R^1$  to  $R^3$  are each H, OH, or SR provided at least one of them is OH or SH), can be produced by adding a catalytic amt. of conc. sulfuric acid to an aq. soln. of PVA, adding methanol thereto, and adding thereto a benzaldehyde deriv. represented by formula II, pref. 3,4-dihydroxybenzaldehyde, to acetalize PVA, and can be used as an oxygen absorbing component of a deoxidizing material since this deriv. has a good moldability and the phenol deriv. segments having an oxygen-reducing capability (oxygen-absorbing capability) do not dissolve out from this deriv. into water or solvents.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-328519

(43) 公開日 平成9年(1997)12月22日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

C 0 8 F 8/28  
16/06

識別記号

M G Z

庁内整理番号

F I

C 0 8 F 8/28  
16/06

技術表示箇所

M G Z

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平8-168638

(22) 出願日 平成8年(1996)6月7日

(71) 出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(72) 発明者 吉永 雅信

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(74) 代理人 弁理士 田治米 登 (外1名)

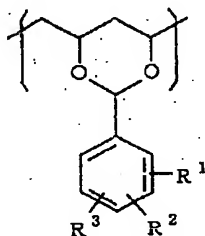
(54) 【発明の名称】 酸素還元性ポリビニルアルコール誘導体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 既存の高分子に一段階でフェノール誘導体を導入することにより酸素還元性ポリビニルアルコール誘導体を得る。

【解決手段】 式(1)

【化1】



(1)

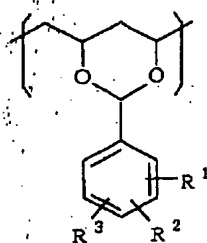
(式中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は独立的に水素原子、ヒドロキシ基又はチオール基であり、但し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>のうち少なくとも1つはヒドロキシ基又はチオール基である。)で表される構造単位を有する酸素還元性ポリビニルアルコール誘導体は、ポリビニルアルコールを水に溶解し、触媒量の濃硫酸を添加し、更にメタノールを添加した後に、ベンズアルデヒド誘導体を添加し、このベン

ズアルデヒド誘導体でポリビニルアルコールをアリールアセタール化することにより得られる。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】 式(1)

## 【化1】

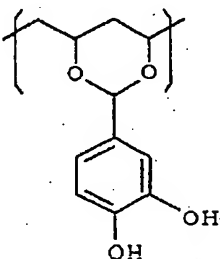


(1)

(式中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は独立的に水素原子、ヒドロキシ基又はチオール基であり、但し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>のうち少なくとも1つはヒドロキシ基又はチオール基である。)で表される構造単位を有する酸素還元性ポリビニルアルコール誘導体。

## 【請求項2】 式(2)

## 【化2】

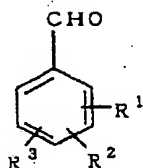


(2)

で表される構造単位を有する請求項1記載の酸素還元性ポリビニルアルコール誘導体。

【請求項3】 ポリビニルアルコールを水に溶解し、触媒量の濃硫酸を添加し、更にメタノールを添加した後に、式(3)

## 【化3】

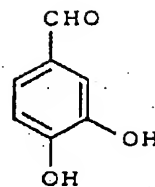


(3)

(式中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は独立的に水素原子、ヒドロキシ基又はチオール基であり、但し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>のうち少なくとも1つはヒドロキシ基又はチオール基である。)のベンズアルデヒド誘導体を添加し、このベンズアルデヒド誘導体でポリビニルアルコールをアリアルセタール化することを特徴とする請求項1記載のポリビニルアルコール誘導体の製造方法。

## 【請求項4】 ベンズアルデヒド誘導体が式(4)

## 【化4】



(4)

の化合物を使用する請求項3記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酸素還元性高分子として有用なポリビニルアルコール誘導体及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】一般に、不飽和油脂を含有する食品や、二重結合を有するプラスチック類やゴム類は、酸素ラジカルの作用により酸化劣化することが知られている。このため、これらの製品には、酸化劣化を防止するために、種々の酸化防止剤が配合されている。

【0003】このような酸化防止剤の代表例としてフェノール誘導体が知られており、中でもBHT(ブチルヒドロキシトルエン)やBHA(ブチルヒドロキシアニソール)などが広く使用されている。

【0004】ところで、これらの酸化防止剤をプラスチックやゴムに配合した場合、酸化防止剤が低分子量物質であるため、プラスチックの表面にブリードしたり、あるいは溶媒に溶け出したりといったような問題がある。

【0005】そこで、このような問題を解決するために、酸化防止剤となるフェノール誘導体を高分子化することが従来より試みられている。例えば、フェノール誘導体にビニル基を導入し、そのビニル基を重合させて高分子化する方法(J. Am. Chem. Soc., 75, 1610(1953))や、ピロカテコールにN-カルボン酸無水物を導入し、重縮合させて高分子化する方法、(J. Am. Chem. Soc., 79, 4360(1957))、あるいは没食子酸にアクリルアミドを導入し、重合させて高分子化する方法(特表平6-509880号公報)などが知られている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の方法でフェノール誘導体を高分子化する場合、合成工程数が多いために、収量が低下する傾向があり、しかも酸素防止能も低下するという問題があった。

【0007】本発明は、以上の従来技術の課題を解決しようとするものであり、既存の高分子に一段階でフェノール誘導体を導入できるようにすることを目的とする。

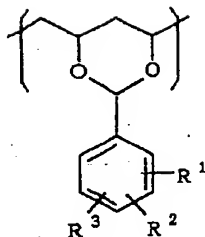
## 【0008】

【課題を解決するための手段】上述の目的は、以下の本発明により解決される。

## 【0009】即ち、本発明は、式(1)

## 【0010】

## 【化5】



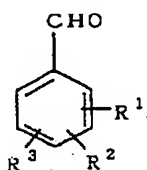
(1)

(式中 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は独立的に水素原子、ヒドロキシ基又はチオール基であり、但し、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ のうち少なくとも1つはヒドロキシ基又はチオール基である。)で表される構造単位を有する酸素還元性ポリビニルアルコール誘導体を提供する。

【0011】また、本発明は、この酸素還元性ポリビニルアルコール誘導体の製造方法であって、ポリビニルアルコールを水に溶解し、触媒量の濃硫酸を添加し、更にメタノールを添加した後に、式(3)

【0012】

【化6】



(3)

(式中 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は独立的に水素原子、ヒドロキシ基又はチオール基であり、但し、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ のうち少なくとも1つはヒドロキシ基又はチオール基である。)のベンズアルデヒド誘導体を添加し、このベンズアルデヒド誘導体でポリビニルアルコールをアリアルアセタール化することを特徴とする製造方法を提供する。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0014】本発明の式(1)のポリビニルアルコール誘導体は、その分子中にフェノール誘導体セグメントを有する。このフェノール誘導体セグメントの水酸基は、酸素によりキノン型に可逆的に変化する性質を有する。従って、このポリビニルアルコール誘導体は、酸素還元性を示す。

【0015】式(1)において、前述したように、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は独立的に水素原子、ヒドロキシ基又はチオール基であり、但し、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ のうち少なくとも1つはヒドロキシ基又はチオール基であるが、好ましくは $R^1$ が水素原子で $R^2$ 及び $R^3$ がヒドロキシ基である場合、あるいは $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ が同時にヒドロキシ基である場合を好ましく例示することができる。具体的には、フェノール誘導体セグメントとして、2,3-ジヒドロキシフェニル、2,4-ジヒドロキシフェニル、2,5-ジヒドロキシフェニル、3,4-ジヒドロキシフェニル、2,3,4-トリヒドロキシフェニル、2,4,6-トリヒドロキシフェニル、3,4,5-トリヒドロキシフェニルなどを挙げる

ことができる。中でも、入手容易で酸化防止能が良好な3,4-ジヒドロキシフェニルを特に好ましく挙げることができる。

【0016】なお、酸素還元性ポリビニルアルコール誘導体中における式(1)の構造単位のモル%は、少なすぎると酸素還元能が十分でなく、多すぎると、立体障害が生ずるので、好ましくは10~80モル%、より好ましくは40~80モル%である。

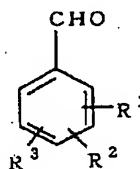
【0017】本発明の酸素還元性ポリビニルアルコール誘導体は、次に説明するように、既存高分子(ポリビニルアルコール)から一工程で合成することができる。

【0018】まず、ポリビニルアルコール100gに対し水1500~3000mlを添加し、必要に応じて60~70℃に加熱して溶解させる。この溶液に、触媒量の酸(例えば、濃硫酸等)を添加し、更にメタノール500~1000mlを添加する。

【0019】次に、この溶液に、式(3)

【0020】

【化7】



(3)

(式中 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は独立的に水素原子、ヒドロキシ基又はチオール基であり、但し、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ のうち少なくとも1つはヒドロキシ基又はチオール基である。ここで、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ の組み合わせの例としては、 $R^1$ が水素原子で $R^2$ 及び $R^3$ がヒドロキシ基である場合、あるいは $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ が同時にヒドロキシ基である場合を好ましく例示することができる。具体的には、2,3-ジヒドロキシベンズアルデヒド、2,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド、2,5-ジヒドロキシベンズアルデヒド、3,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド、2,3,4-トリヒドロキシベンズアルデヒド、2,4,6-トリヒドロキシベンズアルデヒドフェニル、3,4,5-トリヒドロキシベンズアルデヒドなどを挙げる

ことができる。中でも、入手容易で酸化防止能を良好な3,4-ジヒドロキシベンズアルデヒドを特に好ましく挙げる)のベンズアルデヒド誘導体を添加し、このベンズアルデヒド誘導体でポリビニルアルコールをアリアルアセタール化する。

【0021】次に、50~90℃の水を加え、更に触媒量の酸(例えば、濃硫酸等)を添加して、40~70℃で攪拌して反応させ、更に室温で0.5~2時間反応させる。

【0022】反応終了後、沈殿物を浮取り、水とメタノールとを用いて十分に洗浄した後、減圧乾燥することにより式(1)の酸素還元性ポリビニルアルコール誘導体

が得られる。

【0023】なお、このようにして得られた式(1)の酸素還元性ポリビニルアルコール誘導体の親水性／親油性のバランスは、ベンズアルデヒドの種類や使用量によって制御することができる。あるいは、(1)の酸素還元性ポリビニルアルコール誘導体に残存する水酸基を常法により適宜ホルマル化することによっても制御することができる。

【0024】本発明の酸素還元性ポリビニルアルコール誘導体は、酸素還元能(酸素吸収能)を有するフェノール誘導体セグメントが水や溶剤に溶け出すことがなく、しかも成形性が良好であるため、脱酸素材料の酸素吸収成分として好ましく使用することができる。この脱酸素材料を構成する他の成分としては、特に制限はなく、酸素吸収成分として本発明の酸素還元性高分子を使用する以外は、従来の脱酸素材料の配合組成に準じて構成することができる。

【0025】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

【0026】実施例1

ポリビニルアルコール(重合度1700、ケン化度98.5モル%)6.25gを、フラスコ内の水150ml中に添加し、60～70℃に加熱して溶解させた。溶解後に溶液に、濃硫酸0.1gを添加した。

【0027】次いで、溶液にメタノール50mlを添加した後、3,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド2.5gを40～50℃で徐々に添加し、PVA反応液が均一な溶液になるまで同じ温度で撹拌を続けた。

【0028】溶液が均一となった時点で、PVA反応液のうち50gを取り出し、別のフラスコに移した。この移した方の溶液50gに、3,4-ジヒドロキシベンズ

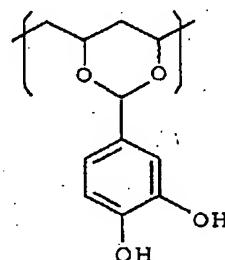
アルデヒド2.5gを添加し、均一な溶液となった時点で、残りのPVA反応液を30分に亘って添加した。

【0029】次に、この反応溶液に、70℃に加温した水を滴下し、滴下終了後に水5mlに溶解させた濃硫酸0.3gを添加し、更に40～50℃下で約30分間撹拌し、更に室温で30分間反応させた。

【0030】反応終了後、沈殿物を濾取し、水、メタノールで十分に洗浄した後、減圧乾燥することにより、式(2)の酸素還元性ポリビニルアルコールを得た。

【0031】

【化8】



(2)

この酸素還元性ポリビニルアルコールの<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>)データは次の通りである。

【0032】<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>)

δ=8.8～9.2(芳香族OH)； 6.7～6.9(芳香族結合H)； 4.2～4.8(メチンH)； 3.6～4.1(主鎖結合OH)； 1.2～1.8(メチレンH)

【0033】

【発明の効果】本発明によれば、既存の高分子に一段階でフェノール誘導体を導入することにより酸素還元性ポリビニルアルコール誘導体を得られる。この誘導体は良好な酸素還元能を有するために、酸化防止剤として有用である。